

УДК 541.49:543.12

С. В. Волков, А. В. Графов, Ф. Тізато, Л. І. Коваль, С. Тамбуріні

ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ *bis*-(ЦИКЛОПЕНТАДІЄНИЛ)ЦИРКОНІО ТА -ГАФНІО З АЛКОГОЛЯТНИМИ ЛІГАНДАМИ, ЩО МАЮТЬ СТРУКТУРУ БІЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНУ

Проведено ^1H та ^{13}C ЯМР-спектроскопічне дослідження ряду *bis*-циклопентадієнільних комплексів Zr та Hf з алкоголятними лігандами, що мають структуру біцикло[2.2.1]гептану. Віднесення резонансних сигналів виконували із залученням даних гомоядерної ^1H - ^1H COSY, гетероядерної ^1H - ^{13}C кореляційної спектроскопії HMQC та кореляційної спектроскопії ядерного ефекту Оверхаузера NOESY. Підтверджено утворення металоценових комплексів з біциклічними лігандами та будову їх молекул. Проаналізовано вплив комплексоутворення на екранування протонів та ядер вуглецю біциклічних структур.

Важливою задачею сучасної неорганічної хімії є синтез нових сполук, що можуть знайти застосування у високотехнологічних процесах. Метою наших досліджень є синтез, вивчення будови та властивостей мішанолігандних металоценів підгрупи Ті з аліциклічними каркасними лігандами. Ці комплекси можуть знайти застосування у процесах хімічного осадження з газової фази, проте особливу увагу вони привертають як перспективні каталізатори гомогенної полімеризації олефінів.

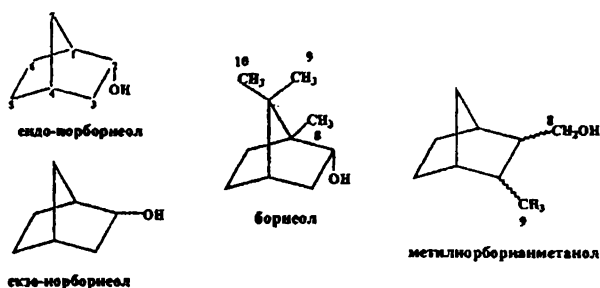
Ця робота присвячена дослідженню будови комплексів цирконоцену та гафноцену з екзо-, ендо-норборнеолом, борнеолом та 3-метил-2-норборнанметанолом з використанням сучасних методик ЯМР-спектроскопії. Синтез зазначених сполук та їх мас-спектрометричне дослідження було викладено в попередніх публікаціях [1–3].

Спектри були записані на ЯМР спектрометрах "BRUKER AC-200" та "BRUKER AVANCE DRX 400" при температурі 293 К у гексадекагетробензолі відносно стандарту ТМС. Зразки підготовлювали у сухому безкисневому боксі, спектри ^1H та ^{13}C реєстрували відповідно при 200.13 (400.132) та 50.33 (100.625) МГц. Віднесення резонансних частот протонів проводили на основі значень відносного хімічного зсуву та спіно-спінових взаємодій, керуючись діаграмами гомоядерної кореляції хімічного зсуву COSY, гетероядерної кореляції хімічного зсуву HMQC та кореляційної спектроскопії ядерного ефекту Оверхаузера NOESY [4–7]. Віднесення резонансних частот ^{13}C проводили на основі значень відносного хімічного зсуву та спіно-спінових взаємодій, що спостерігалися у спектрах ^{13}C без заглушення взаємодій з протонами та гетероядерної кореляції

хімічного зсуву HMQC. Результати досліджень наведені у таблицях.

У добре розв'язаних ^1H та ^{13}C ЯМР-спектрах координативних сполук Zr та Hf присутні синглет циклопентадієнільних кілець у слабкому полі та група сигналів у сильному полі, що відповідає алкоголятним лігандам. Характер ЯМР-спектрів свідчить про діамagnetизм досліджуваних сполук, що є типовим для *bis*- η^5 -циклопентадієнільних комплексів металів підгрупи Ті викривлено-тетраедричної конфігурації.

ЯМР-спектри всіх комплексів досить складні, що обумовлено стереохімічними особливостями будови біциклічних алкоголятних лігандів. Екзо-, ендо-норборнеол, борнеол та 3-метил-2-норборнанметанол є похідними норборнану — насиченого місткового вуглеводню, жорсткий каркас якого має симетрію C_{2v} .



Він побудований із циклогексанового кільця у формі ванни, до першого та четвертого атомів якої приєднано мостик, що складається із одного атома вуглецю. Атоми вуглецю у положеннях 2, 3, 5 та 6 мають по дві позациклічні валентності, що різко відрізняються просторовою орієнтацією (екзо- та ендо-положення, позначені в таблицях

та по тексту індексами x та n відповідно). Внаслідок порушення симетрії біцикло[2.2.1]-гептанового скелету при введенні замісників, кожне з положень каркасу стає нееквівалентним. У зв'язку з цим сигнали протонів каркасу проявляються у спектрах у вигляді складних мультиплетів, їх точне віднесення можливе лише із застосуванням нових методик кореляційної ЯМР-спектроскопії. Раніше для ЯМР-спектроскопічного дослідження похідних норборнану використовували лантанові зсуваючі реагенти [8—10].

Розглянемо більш детально застосування діаграм гомоядерної кореляції хімічного зсуву ^1H - ^1H COSY для інтерпретації ПМР спектрів на прикладі одного з вільних лігандів — ендонорборнеолу (рис. 1).

Одинокі сигнали при 4.05 м.ч. у спектрі цього спирту цілком однозначно відповідає протону при заміщеному атомі вуглецю. Цей протон знаходиться в екзо-положенні і тому може взаємодіяти з протоном Н1, а також з ендо- та екзо-протонами при С3. Більш сильна взаємодія з останнім проявляється на діаграмі (рис. 1) у вигляді більш інтенсивної плями. Це дає підстави стверджувати, що серед групи сигналів низькочастотної частини спектру у найбільш сильному полі знаходиться сигнал Н3л (0.850.93 м.ч.), а у найбільш слабкому (2.13 м.ч.) — сигнал ангулярного протону. Мультиплет в області 1.73—1.80 м.ч. відноситься

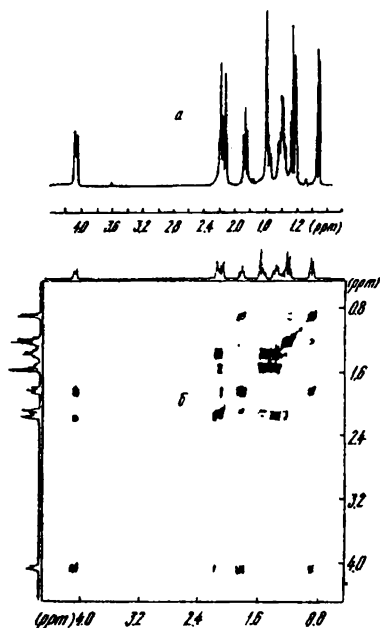


Рис. 1. ПМР-спектр ендонорборнеолу (а) та його діаграма COSY (б).

до Н3х. Останній взаємодіє з протоном Н4, сигнал якого знаходиться при 1.97 м.ч.

У свою чергу протон, про який йде мова, може взаємодіяти з Н5х (мультиплет 1.42—1.50 м.ч.). Ця взаємодія досить слабка, про що свідчить розмір відповідної плями на діаграмі ^1H - ^1H COSY.

Мультиплет при 1.1—1.21 м.ч. віднесений нами до Н7, який, на діаграмі ^1H - ^1H COSY пов'язаний ледь помітною взаємодією з сигналом Н3л. Сигнали обох протонів розташовані дуже близько, тому їх важко розрізнити.

У нас залишилися ще два невіднесені мультиплети у ПМР-спектрі ендонорборнеолу. На діаграмі ^1H - ^1H COSY спостерігається дуже інтенсивна взаємодія, яка пов'язує мультиплет Н5х з сусіднім йому мультиплетом, який слід віднести до сигналів протонів 5л та 6х, що перекриваються. Отже, мультиплет, що знаходиться у ПМР-спектрі між сигналами ангулярних протонів, відповідає Н6л.

Наші міркування щодо протонів Н5 та Н6 підтверджують також дані діаграми гетероядерної кореляції хімічного зсуву ^1H - ^{13}C HMQC (рис. 2). На ній взаємодія протонів Н5х, Н5л (відповідно 1.42—1.5 та 1.34—1.41 м.ч.) та ядра вуглецю С5 (30.02 м.ч.) проявляється у вигляді двох поруч розташованих плям, а взаємодія ядер 6 положення (див. табл. 1, 2) — у вигляді плям, що знаходяться на певній відстані одна від одної.

Спектр ^{13}C ендонорборнеолу досить простий і віднесення резонансних сигналів в ньому не викликає сумнівів, за виключенням сигналів ядер С7 та С4, хімічні зсуви яких дуже близькі (див. табл. 2). Проте дані діаграми HMQC дають підстави стверджувати, що сигнал ядра С4 знаходиться у більш сильному полі. Така послідовність сигналів ядер вуглецю біцикло[2.2.1]гептанового

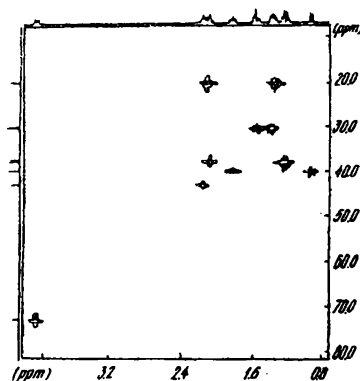


Рис. 2. Діаграма HMQC ендонорборнеолу.

Таблиця 1

Хімічні зсуви ^1H у діалкоголятах цирконо- та гафноцену та у вільних лігандах

Положення	Екзо-норборнеол			Ендо-норборнеол			Борнеол		
	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$
1	2.03	2.09	2.07	2.13	2.16	2.18	—	—	—
2л	3.6	3.89	3.90	—	—	—	—	—	—
2х	—	—	—	4.05	4.35	4.37	3.73	4.24	4.24
3л	1.45—1.55	1.5 — 1.6	1.5 — 1.6	0.85—0.93	0.77 — 0.86	0.78 — 0.86	0.92 0.98	1.02д	1.01д
3х	1.23—1.26	1.24 — 1.42	1.27 — 1.44	1.73—1.80	1.75 — 1.87	1.8 — 1.9	2.04 — 2.19	2.1 — 2.21	2.07 — 2.22
4	2.18	2.2	2.22	1.97	2.03	2.01	1.52	1.63	1.63
5л	1.36—1.4	1.23 — 1.42	1.27 — 1.44	1.34—1.41	1.32 — 1.41	1.3 — 1.44	1.24 — 1.33	1.33 — 1.4	1.34 — 1.41
5х	0.88	0.99	1.01	1.42—1.5	1.5 — 1.59	1.51 — 1.62	1.6 — 1.76	1.7 — 1.77	1.71 — 1.78
6л	0.83	0.91	0.96	2.05	—	—	2.04 — 2.19	2.1 — 2.21	2.07 — 2.22
6х	1.28—1.32	1.23 — 1.42	1.27 — 1.44	1.26—1.33	1.32 — 1.41	1.3 — 1.44	1.11—1.21	1.15 — 1.23	1.14 — 1.26
7s	1.73 1.68	1.70 1.65	1.71 1.66	1.1—1.21	1.24 — 1.27	1.26 — 1.29	—	—	—
7a	1.03 0.98	1.1 1.05	1.1 1.06	1.1—1.21	1.24 — 1.27	1.26 — 1.29	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	0.79	0.88	0.90
9	—	—	—	—	—	—	0.72	0.94	0.95
10	—	—	—	—	—	—	0.77	0.87	0.88
OH	2.77	—	—	2.86	—	—	1.02	—	—
Ср	—	6.01	5.97	—	5.99	5.96	—	6.04	6.01

каркасу ендо-норборнеолу була запропонована також у роботі [11].

У ^1H та ^{13}C ЯМР-спектрах комплексів цирконоцену та гафноцену з ендо-норборнеолом спостерігається зміщення практично усіх сигналів у слабке поле порівняно з вільним лігандом. У ПМР-спектрах у найбільшій мірі зміщуються сигнали протонів при заміщеному атомі вуглецю (0.3 та 0.32 м.ч. для цирконо- та гафноцену відповідно). Зміна хімічних зсувів усіх інших протонів біцикло[2.2.1]гептанового каркасу незначна і складає 0.01—0.1 м.ч., при цьому сигнали ендо-протонів при С3 зміщуються у сильне поле (див. табл. 3). Слід відмітити також, що для комплексів гафнію зміна хімічних зсувів протонів більша, ніж для комплексів цирконію.

Спектри ^{13}C більш інформативні, тому що ядра вуглецю є дуже чутливими до будь-яких змін хімічного оточення біцикло[2.2.1]гептанового каркасу (див. табл. 4). Це стосується насамперед вуглецю, що безпосередньо зв'язаний з киснем. Цікаво, що у спектрах обох комплексів сигнали мостикового вуглецю зміщуються у сильне поле. Збільшення екранування останнього

пов'язане, очевидно, з стеричними ефектами у молекулах металоценів, що містять два об'ємних каркасных ліганди.

Борнеол, що також має ендо-конфігурацію гідроксильної групи, містить ще три метильних замісники у біцикло[2.2.1]гептановому каркасі.

Тому можна знайти спільні риси у ПМР-спектрах борнеолу та ендо-норборнеолу, дуже схожі розташування та форма мультиплетів, що відповідають Н3л, Н5х, Н5л та Н6х. Інтенсивні сигнали в найбільш сильному полі відповідають протонам метильних груп. Поряд знаходиться сигнал Н3х у вигляді подвійного дублету. На відміну від спектру ендо-норборнеолу, сигнали протонів Н5л та Н6х розділилися, а сигнали Н3х та Н6л, навпаки, з'явилися у вигляді одного мультиплету при 2.04—2.19 м.ч. Сигнал Н4 знаходиться при 1.52 м.ч. Віднесення резонансів ПМР спектру борнеолу підтвержене даними ^1H - ^1H COSY та ^1H - ^{13}C HMQC, наведено у табл. 1. Віднесення сигналів протонів метильних груп проводилось за даними кореляційної спектроскопії ядерного ефекту Оверхаузера NOESY. На діаграмі NOESY (рис. 4) видно сильну взаємодію

Положення ^{13}C	Екзо-норборнеол			Ендо-норборнеол			Борнеол		
	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$
1	44.52	45.23	45.34	42.90	44.01	44.07	49.5	62.69	50.78
2	74.63	84.94	84.09	72.7	83.04	82.12	76.86	87.9	86.82
3	42.32	44.11	44.28	39.6	41.07	41.18	39.36	40.46	40.56
4	35.76	35.63	35.64	37.6	37.66	37.65	45.52	45.73	45.71
5	28.61	29.12	29.12	30.02	30.53	30.53	28.61	28.97	28.99
6	24.75	24.60	24.60	20.4	20.92	20.91	26.20	26.88	26.90
7	34.68	35.12	35.09	37.9	37.29	37.26	48.00	51.00	47.63
8	—	—	—	—	—	—	13.5	14.28	14.28
9	—	—	—	—	—	—	18.8	19.03	19.05
10	—	—	—	—	—	—	20.26	20.61	20.68
Ср	—	111.4	110.5	—	111.59	110.65	—	111.54	111.52

протонів при С9 (син-положення метильної групи) з протоном гідроксильної групи та більш слабку взаємодію останнього з протонами при С8.

У табл. 2 наведено віднесення резонансних сигналів ^{13}C ЯМР-спектрів борнеолу та відповідних металоценів. Внаслідок великого часу релаксації четвертинних ядер вуглецю, ми не виявили сигналів С1 та С7 у спектрі спирту та сигналу С7 у спектрі цирконоцену (спектри знімалися у стандартних умовах). Віднесення резонансних сигналів зазначених ядер вуглецю у спектрах комплексів та розрахунок зміни їх хімічних зсувів (див. табл. 4) проводили на основі літературних даних [6, 12, 13].

Аналізуючи ^1H та ^{13}C ЯМР-спектри металоценових похідних борнеолу, слід відмітити характерне зміщення усіх сигналів у слабке поле, величина якого збільшується з наближенням до центру координації. Єдиний сигнал, що зміщується у сильне поле — це сигнал вуглецю С7 у спектрі комплексу гафноцену. Проте, найінформативнішою є поведінка сигналів протонів метильних груп. Особливо це стосується сигналу протонів при С9, який зміщується у слабке поле на 0.23 м.ч., внаслідок чого змінюється послідовність сигналів метильних груп. Зміна хімічних зсувів інших протонів коливається у межах 0.030.08 м.ч. (див. табл. 3).

Перейдемо до наступного ліганду — екзо-норборнеолу. ПМР-спектр цього спирту суттєво відрізняється від спектру ендо-норборнеолу (рис. 3), що є яскравим прикладом впливу просторової орієнтації замісника на екранування окремих ядер

жорстких каркасних систем. У спектрі ^1H екзо-норборнеолу за винятком дублету в слабкому полі, що відповідає сигналові протону при заміщеному атомі вуглецю, окремими піками представлені сигнали Н1 та Н4, решта сигналів є складними мультиплетами. Було б логічно припустити розташування у більш слабкому полі сигналу Н1, що займає β -положення по відношенню до замісника, як це спостерігалось у випадку ендо-норборнеолу. Проте дані кореляційної спектроскопії NOESY свідчать про взаємодію гідроксильного протону з Н1, сигнал якого присутній при 2.03 м.ч., отже у більш слабкому полі знаходиться сигнал Н4. Це підтверджує також діаграма НМQC.

Порівняно із спектром ендо-норборнеолу сигнал протону 3η змістився у слабке поле, і йому відповідає мультиплет при 1.45—1.55 м.ч., що підтверджується даними діаграми $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY, де цей мультиплет пов'язаний з дублетом протону Н2. При цьому інтенсивність відпо-відного контуру свідчить про очікувану сильну взаємодію між $Н3\eta$ та Н2 η . У центральній частині ^1H ЯМР-спектру екзо-норборнеолу спостерігаються сигнали Н5 η , Н6 χ та Н3 χ , хімічні зсуви яких дуже близькі (рис. 3). Віднесення цих сигналів проводилось нами при спільному аналізі даних $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY та НМQC. У спектрах металоценових похідних екзо-норборнеолу сигнали цих протонів представлені у вигляді одного мультиплету (див. табл. 1).

Особливо наочно відмінність ПМР-спектрів екзо- та ендо-норборнеолу проявляється у розта-

шуванні сигналів протонів мостикового положення біциклопентанового каркасу. Внаслідок близькості електронегативного атома кисню, протон син-положення виявляється дескранованим і відповідний йому сигнал зміщується у слабке поле, сигнал протону анти-положення залишається у сильному полі.

^{13}C ЯМР-спектри ізомерних норборнеолів відрізняються лише розташуванням сигналів С4 та С7, перший з яких присутній у більш слабкому полі. Віднесення резонансних сигналів ^{13}C ЯМР-спектрів екзо-норборнеолу та відповідних координаційних сполук Zr та Hf представлено у табл. 2.

При утворенні металоценових комплексів екзо-норборнеолу, внаслідок перерозподілу електронної густини, спостерігається зміщення практично усіх сигналів ЯМР-спектрів ^1H та ^{13}C у слабке поле, що є типовим для аналогічних металоценових похідних [14, 15]. Проте сигнали Н7с, С4 та С6 зміщуються у сильне поле, що пов'язано з стереохімічними особливостями будови алкоголятного ліганду. Зміна хімічних зсувів сигналів протонів та ядер вуглецю представлена у табл. 3 та 4 відповідно.

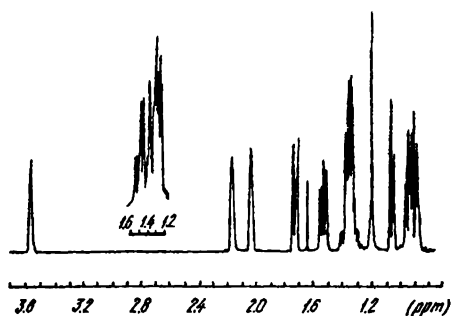


Рис. 3. ПМР-спектр екзонорборнеолу.

Наступний ліганд — 3-метил-2-норборнанметанол, як і попередні спирти, належить до похідних біцикло[2.2.1]гептану, але при цьому ОН-група зв'язана з вуглеводневим каркасом через метиленовий мостик.

3-Метил-2-норборнанметанол використовувався нами для синтезу металоценових комплексів у вигляді суміші чотирьох ізомерів, що відрізняються просторовою орієнтацією метильної та оксиметиленової груп. Внаслідок значної кількості можливих взаємодій, ЯМР-спектри ^1H та ^{13}C цього спирту, а також відповідних комплексів досить складні. Однозначне віднесення можливе лише для протонів та ядер ^{13}C положення 2 біцикло[2.2.1]гептанового каркасу, оксиметиленової та метильної груп (див.

Таблиця 3

Зміна хімічних зсувів протонів норборнанового каркасу при комплексоутворенні

Положення	Екзо-норборнеол		Ендо-норборнеол		Борнеол	
	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	$\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cr}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$
1	0.06	0.04	0.03	0.05	—	—
2н	0.29	0.3	—	—	—	—
2	—	—	0.3	0.32	0.51	0.51
3н	0.05	0.05	-0.75	-0.07	0.04—0.1	0.03—0.09
3х	0.08	0.11	0.04	0.08	0.04	0.03
4	0.1	0.12	0.06	0.04	0.11	0.11
5н	-0.055	-0.025	0.01	0.03	0.08	0.085
5х	0.11	0.13	0.09	0.11	0.06	0.065
6н	0.08	0.13	—	—	0.04	0.03
6х	0.025	0.055	0.05	0.07	0.03	0.04
7с	-0.03	-0.02	0.1	0.12	—	—
7а	0.07	0.07	0.1	0.12	—	—
8	—	—	—	—	0.09	0.11
9	—	—	—	—	0.22	0.23
10	—	—	—	—	0.1	0.11
Cr	0.12	0.16	0.1	0.15	0.15	0.2

Примітки. Тут і в табл. 4, 5 зміну хімічних зсувів резонансних сигналів протонів та ядер атомів вуглецю біцикло[2.2.1]гептанового скелету Δ розраховували відносно відповідних значень для вільних спиртів; зміну хімічних зсувів ароматичного ліганду Δ — відносно відповідних значень для дихлоридів металоценів; позитивне значення Δ відповідає зміщенню сигналу в слабке поле, негативне — у сильне.

табл. 5). Ці сигнали при комплексоутворенні зміщуються у слабке поле.

На основі спільного аналізу ^{13}C ЯМР-спектрів 3-метил-2-норборнанметанолу з заглипшенням та без заглипшення спін-спінових взаємодій з протонами ми зробили припущення щодо віднесення сигналів С5 (30.46 м.ч.), С6 (22.12 м.ч.), С4 (36.79 м.ч.), С1 (42.17 і 41.16 м.ч.), С3 (43.83 і 42.17 м.ч.) та С7 (39.81 і 39.00 м.ч.). Сигнали деяких ядер ^{13}C окремих ізомерів перекриваються, це стосується насамперед ізомерів по CH_3 -групі, оскільки вона має значно менший вплив на зміну екранування ядер каркасу, ніж оксиметиленова група.

Таким чином, завдяки використанню сучасних методик ЯМР-спектроскопії проведено повне

Таблиця 4

Зміна хімічних зсувів ядер вуглецю норборнанового каркасу при комплексоутворенні

Положення ^{13}C	Екзо-норборнеол		Ендо-норборнеол		Борнеол	
	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$	$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$
1	0.71	0.82	1.11	9.42	1.5	1.28
2	10.31	9.46	10.34	1.17	11.04	9.96
3	1.79	1.96	1.47	1.58	1.1	1.2
4	-0.13	-0.12	0.06	0.05	0.21	0.19
5	0.51	0.51	-0.61	-0.64	0.36	0.38
6	-0.15	-0.15	0.51	0.51	0.68	0.7
7	0.44	0.41	0.42	0.41	—	-0.37
8	—	—	—	—	0.78	0.78
9	—	—	—	—	0.23	0.25
10	—	—	—	—	0.35	0.42
Ср	-3.33	-3.88	-3.14	-3.73	-3.19	-2.86

віднесення сигналів ^1H та ^{13}C у спектрах вільних лігандів — ендо-, екзо-норборнеолу та борнеолу. Це дало можливість простежити за змінами в екрануванні ядер кожного з атомів бішкло[2.2.1]-гептанового каркасу внаслідок комплексоутворення, які мають не лише електронну, а й стеричну природу. Якщо брати до уваги лише ті атоми, що безпосередньо наближені до координаційного вузла, то у випадку Zr вплив координації на зміну екранування їх ядер є більш суттєвим.

Розглядаючи зміну хімічних зсувів сигналів протонів та ядер вуглецю норборнанового карка-

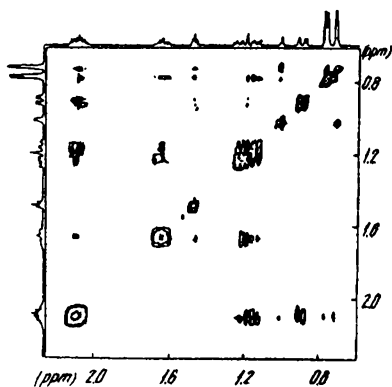


Рис. 4. Діаграма NOESY екзо-норборнеолу.

Таблиця 5

ЯМР-спектри комплексів цирконо- та гафноцену з Зметил-норборнан-2-метанолом у порівнянні з вільним лігандом

Положення	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$		$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	
		Хім. зсув, м.ч.	$\Delta^1\text{H}$	Хім. зсув, м.ч.	$\Delta^1\text{H}$
^1H ЯМР-спектри					
C2	3.18 3.14	3.74 3.71	0.56 0.57	3.76 3.72	0.58 0.58
C8	3.30–3.41	3.84–4.01	0.64	3.85–4.08	0.61
C9	0.87 0.90	1.01 1.04	0.14 0.14	1.02 1.05	0.15 0.15
Ср	—	6.06	0.64	6.02	0.21
^{13}C ЯМР-спектри					
Положення	LOH	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{OL})_2$		$\text{Cp}_2\text{Hf}(\text{OL})_2$	
		Хім. зсув, м.ч.	$\Delta^{13}\text{C}$	Хім. зсув, м.ч.	$\Delta^{13}\text{C}$
C2	53.65 52.70	55.10 54.07	1.45 1.37	55.26 54.23	1.61 1.53
C8	65.98 65.56	77.32 74.80	11.34 9.24	76.23 73.21	10.25 8.15
C9	21.98 16.88	22.38 16.99	0.39 0.11	22.60 16.86	0.61 -0.02
Ср	—	111.68	-3.05	110.68	-3.7

су при комплексоутворенні, ми залишили поза увагою π -ліганди. Проте зміна донорно-акцепторних властивостей σ -ліганду, що пов'язаний з металом, обумовлює зміщення синглетів ^1H та ^{13}C циклопентадієнільних груп порівняно з вихідними металоцендихлоридами у слабе та сильне поле відповідно. Така залежність спостерігалась нами також для металоценових похідних адамантолів [16].

Результати ЯМР-спектроскопічного дослідження цілком однозначно підтверджують утворення алкоголятних комплексів цирконоцену та гафноцену. Про це свідчить зникнення сигналу гідроксильного протону та поява сигналів циклопентадієнільних груп, а також сильний зсув у слабе поле сигналів ядер вуглецю та протонів, що наближені до центру координації. За даними ЯМР спектрів σ -ліганди в молекулах розглянутих сполук еквівалентні, отже вони досить симетричні та мають викривлено-тетраедричну геометрію. Враховуючи при цьому дані мас-спектрометрії, можна стверджувати, що молекули комплексів

містять два циклопентадієнільні кільця, розташованих під певним кутом одне до одного та два алкоголятних ліганди, які мають будову біцикло[2.2.1]гептану.

Автори вважають своїм обов'язком висловити вдячність пану Ф. Бразі (м. Падуя, Італія) за зйомку спектрів на ЯМР-спектрометрі "Bruker AC-200" та INTAS за підтримку цієї роботи.

РЕЗЮМЕ. Проведено ^1H і ^{13}C ЯМР-спектроскопічне дослідження ряду біс-циклопентадієнільних комплексів Zr і Hf з алкоголятними лігандами, існуючими структурою біцикло[2.2.1]гептана. Отнесення резонансних сигналів проводили з прив'язкою даних гомоядерної ^1H - ^1H COSY, гетероядерної ^1H - ^{13}C НМРС кореляційної спектроскопії і кореляційної спектроскопії ядерного ефекта Оверхаузера NOESY. Підтверджені утворення металлоценових комплексів з біцикліческими лігандами і стронієві їх молекул. Проаналізовано вплив комплексобутворення на екранування протонів і ядер вуглерода біцикліческих структур.

SUMMARY. A series of bis-cyclopentadienyl Zr and Hf complexes with alcoholato-ligands containing bicyclo[2.2.1]heptane moiety were studied by ^1H and ^{13}C NMR-spectroscopy. Assignment of the resonance signals was performed in combination with data obtained by 2D correlation spectroscopies: ^1H - ^1H COSY, NOESY, and ^1H - ^{13}C HMQC. Formation and molecular structure

of metallocene complexes with bicyclic ligands were confirmed. An influence of complexation upon proton and carbon nuclei shielding in the bicyclic frameworks was analysed.

1. Графов А. В. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 97—102.
2. Grafov A. V., Mazurenko E. A., Battiston G. A. et al. // Appl. Organomet. Chem. -1995. -9. -P. 259—266.
3. Grafov A. V., Koval L. I., Traldi P. et al. // Rapid Commun. Mass-Spectrom. -1996. -10. -P. 1758—1760.
4. Ave V. P., Bartholdi E., Ernest R. R. // J. Chem. Phys. -1976. -64. -P. 2229—2246.
5. Nagayama K., Kumar A., Wuthrich K., Ernest R. R. // J. Magn. Res. -1980. -40. -P. 321—334.
6. Sanders J. K. M., Hunter B. K. Modern NMR spectroscopy, 2nd Edn. -Oxford, New York, Toronto: Oxford university press, 1993.
7. Kessler H., Gehrke M., Griesinger C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1988. -27, № 4. -P. 490—536.
8. Goodisman J., Matters R. S. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. -1972. -№ 3. -P. 127—131.
9. Paasivirta J. // Suom. Kem. B. -1973. -46, № 7-8. -P. 162—165.
10. Duddeck H., Blagoev B., Berova N. D., Vassilev V. // Org. Magn. Resonance. -1983. -21, № 2. -P. 122—124.
11. Grutzner J. B., Jautelat M., Dence J. B. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1970. -92. -P. 7107—7120.
12. Pearson G. A. // J. Magn. Res. -1985. -64, № 3. -P. 487—500.
13. Briggs J., Hart F. A., Moss G. P., Randall E. W. // Chem. Commun. -1971, № 7. -P. 364—365.
14. Графов А. В. // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 2. -С. 79—84.
15. Графов А. В. // Там же. -1998. -64, № 5. -С. 3—8.
16. Графов А. В., Брага Ф., Коваль Л. И. и др. // Там же. -1998. -64, № 7. -С. 3—10.

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
НАН України, Київ

Надійшла 01.06.2000

УДК 541.49+546.27+546.442

Н. А. Костроміна, О. В. Левчук, В. В. Трачевський

ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ С ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И БОРОМ

Методами ЯМР (^{11}B , ^{31}P) і рН-потенціометрії вивчено комплексобутворення в системах M^{2+} —ОЭДФ (1:2) і M^{2+} — $\text{B}(\text{OH})_3$ —ОЭДФ (1:1:2), де M^{2+} — Ca^{2+} і Sr^{2+} , ОЭДФ — оксиетилидендифосфоновая кислота. Установлено наявність гетероядерного комплексобутворення в широких межах рН, дані передположителний склад комплексів в залежності від рН розчину.

Гетероядерні комплекси кальція і стронція з бором і оксикарбоновими кислотами досліджували в роботах [1–4]. Установлено наявність синергетичного ефекта при утворенні такого роду комплексів, причому в найбільшій мірі цей ефект проявляється в системі з кальцієм.

Цілью нинішньої роботи було дослідження комплексобутворення кальція і стронція з оксиетилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_3L) і бором. Передполагалось, що наявність в ОЭДФ більш об'ємних функціональ-

них груп, ніж в карбонових кислотах, може привести до збільшення синергетичного ефекта в гетероядерних комплексах з іоном більшого радіуса (Sr^{2+}).

Раніше встановлено, що бор утворює з ОЭДФ комплексні аніони, які реагують з d-металами, утворюючи в залежності від співвідношення компонентів, концентрацій і рН, гетероядерні комплекси різного складу, що відрізняються способом координації лігандів [5–8]. Так як утворення гетероядерних комплексів може відбуватися з виділенням і без виділення

© Н. А. Костроміна, О. В. Левчук, В. В. Трачевський, 2000